

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-261637

(P2003-261637A)

(43) 公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 18/10  
18/32C 0 8 G 18/10  
18/32

4 J 0 3 4

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-67396 (P2002-67396)

(22) 出願日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(71) 出願人 000242426

北辰工業株式会社

神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号

(72) 発明者 岡本 弘

愛知県尾張旭市旭台3-14-7

(72) 発明者 井上 真一

愛知県常滑市千代ヶ丘5丁目1番地

(72) 発明者 中北 里志

愛知県常滑市千代88番地の3

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

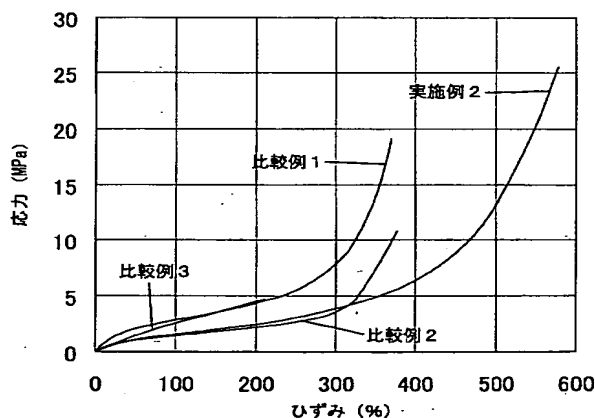
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ロタキサン構造を分子内に有するポリウレタンエラストマー及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 ジオールと、そのジオールに対する当量より過剰のジイソシアナートとを反応させてプレポリマーを形成するプレポリマー調製工程と、そのプレポリマーに、環状エーテル化合物と硬化剤と架橋剤とを混合してポリウレタンエラストマーを形成する硬化架橋工程と、を有するポリウレタンエラストマーの製造方法。PUEの架橋度を高くして高い強度を実現しても、ハードセグメントにロタキサン構造を導入することで柔軟性が確保できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジオールと、該ジオールに対する当量より過剰のジイソシアナートとを反応させてプレポリマーを形成するプレポリマー調製工程と、

該プレポリマーに、環状エーテル化合物と硬化剤と架橋剤とを混合してポリウレタンエラストマーを形成する硬化架橋工程と、を有するポリウレタンエラストマーの製造方法で得られるロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマー。

【請求項 2】 前記硬化剤は直鎖状アルキレンの両端にヒドロキシ基を有する直鎖状ジオールであり、前記環状エーテル化合物は 18-クラウン-6 である請求項 1 に記載のロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマー。

【請求項 3】 ジオールと、該ジオールに対する当量より過剰のジイソシアナートとを反応させてプレポリマーを形成するプレポリマー調製工程と、

該プレポリマーに、硬化剤と架橋剤とを混合してポリウレタンエラストマーを形成する硬化架橋工程と、を有し、

前記硬化架橋工程が終了するまでに環状エーテル化合物を加える環状エーテル化合物添加工程を有することを特徴とするロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマーの製造方法。

【請求項 4】 前記環状エーテル化合物添加工程は前記プレポリマー調製工程後に前記環状エーテル化合物を添加する工程である請求項 3 に記載のロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマーの製造方法。

【請求項 5】 前記硬化剤は直鎖状アルキレンの両端にヒドロキシ基を有する直鎖状ジオールであり、前記環状エーテル化合物は 18-クラウン-6 である請求項 3 又は 4 に記載のロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ロタキサン構造を分子内に有するポリウレタンエラストマー及びその製造方法に関し、詳しくはハードセグメントにロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマー及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術発明が解決しようとする課題】 ポリウレタンエラストマー（以下、「PUE」と称する）は工業部品、自動車部品、OA機器、スポーツ・レジャー用品等に用いられており、高い機械的強度が要求されている。

【0003】 PUE に高い機械的強度を付与するには応力による鎖の配向と結晶化とが必要であることが知られている。そのためには PUE の未変形時での結晶化を阻害するとともに、変形時での可逆的な結晶化を促進することが好ましい。

【0004】 本発明者らは PUE の結晶化を未変形時に抑制する方法として、PUE 分子中にロタキサン構造を導入することを検討した。ロタキサン構造を分子中に導入することで、可塑剤としての働きを期待した。ロタキサン構造を PUE 中に導入する方法としては、ジイソシアナート（4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート）とジオール（ポリテトラメチレングリコール 2000）と架橋剤（トリメチロールプロパン）と環状エーテル化合物（18-クラウン-6）とを混合して反応させることで、環状エーテル化合物の環中に PUE 鎖が取り込まれたロタキサン構造をもつ PUE を得ることができた（以下「ワンショット法」と称する）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、PUE を構成する分子は柔軟性を与えるソフトセグメントと架橋点等の分子の剛直性に関係するハードセグメントとに大別できる。一般的にハードセグメントの分子中での割合が増加すると、PUE の強度が増加するものの、柔軟性に乏しくなる。ロタキサン構造を特異的に PUE のハードセグメントに導入することで、一定の強度を保持したまま、PUE の柔軟性を向上できると考えた。従来のモノマー等に環状エーテル化合物を添加するワンショット法では、環状エーテル化合物を PUE 中のどの部分に導入できるかを制御することが困難である。

【0006】 そこで本発明では、ロタキサン構造を分子内に有するポリウレタンエラストマー及びその製造方法を提供することを解決すべき課題とする。より特定すれば、この発明は PUE のハードセグメントにロタキサン構造を特異的に導入したロタキサン構造を分子内に有するポリウレタンエラストマー及びその製造方法を提供することを解決すべき課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明のロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマーは、ジオールと、該ジオールに対する当量より過剰のジイソシアナートとを反応させてプレポリマーを形成するプレポリマー調製工程と、該プレポリマーに、環状エーテル化合物と硬化剤と架橋剤とを混合してポリウレタンエラストマーを形成する硬化架橋工程と、を有するポリウレタンエラストマーの製造方法で得られる（請求項 1）。

【0008】 PUE の架橋度を高くして高い強度を実現しても、ハードセグメントにロタキサン構造を導入することで柔軟性が確保できる。

【0009】 特に前記硬化剤は直鎖状アルキレンの両端にヒドロキシ基を有する直鎖状ジオールであり、前記環状エーテル化合物は 18-クラウン-6 であると（請求項 2）、18-クラウン-6 の環と直鎖状ジオールのアルキレン部分との親和性が高く、より確実にハードセグメントにロタキサン構造を導入することができる。

【0010】更に上記課題を解決する本発明のロタキサン構造をもつポリウレタンエラストマーの製造方法は、ジオールと、該ジオールに対する当量より過剰のジイソシアナートとを反応させてプレポリマーを形成するプレポリマー調製工程と、該プレポリマーに、硬化剤と架橋剤とを混合してポリウレタンエラストマーを形成する硬化架橋工程と、を有し、前記硬化架橋工程が終了するまでに環状エーテル化合物を加える環状エーテル化合物添加工程を有することを特徴とする（請求項3）。

【0011】つまり、PUEの合成において、例えば、予めソフトセグメント部分を重合してプレポリマーを調製した後に、環状エーテル化合物存在下でハードセグメントを重合し主にハードセグメント部分に環状エーテル化合物を導入してロタキサン構造を形成することができる等、環状エーテル化合物添加工程での環状エーテル化合物の添加時期を調節することにより、PUE中へのロタキサン構造の導入位置を制御することができる。

【0012】特に、前記環状エーテル化合物添加工程は前記プレポリマー調製工程後に前記環状エーテル化合物を添加する工程とすることで（請求項4）、ソフトセグメントを合成した後のハードセグメント合成時に環状エーテル化合物がPUE分子中に取り込まれることから、環状エーテル化合物がハードセグメントに選択的に導入できる。

【0013】また、特に前記硬化剤は直鎖状アルキレンの両端にヒドロキシ基を有する直鎖状ジオールであり、前記環状エーテル化合物は18-クラウン-6とすると（請求項5）、18-クラウン-6の環と直鎖状ジオールのアルキレン部分との親和性が高いので、より確実にハードセグメントにロタキサン構造を導入することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】（ロタキサン構造をもつPUEの製造方法）本実施形態のロタキサン構造をもつPUEの製造方法は、プレポリマー調製工程と硬化架橋工程と環状エーテル化合物添加工程とその他必要に応じた工程とを有する。プレポリマー調製工程でPUEの大まかな構造を形成した後硬化架橋工程で環状エーテル化合物を取り込んだ状態で合成する。

【0015】特にプレポリマー調製工程では環状エーテル化合物を導入したくない部分を優先的に合成することが好ましい。プレポリマー調製工程ではロタキサン構造の導入を望まない部分を形成し、硬化架橋工程でロタキサン構造を導入することを希望する部分を形成する。更に環状エーテル化合物添加工程をプレポリマー調製工程の後に有することで、硬化架橋工程で形成される部分に直接的にロタキサン構造を導入することができる。

【0016】プレポリマー調製工程はジオールと、そのジオールに対する当量より過剰のジイソシアナートとを反応させてプレポリマーを形成する工程である。ジイソ

シアナートをジオールに対する当量よりも過剰に加えることで、ジオールとジイソシアナートとの付加重合物の両末端にイソシアナート基を有し、比較的分子量のプレポリマーを調製できる。

【0017】ジイソシアナートの種類はイソシアナート基を2つ有すること以外は特に限定しない。また、ジオールの種類はヒドロキシ基を2つ有すること以外は特に限定しない。ジイソシアナートとしては4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、TDI（トリレンジイソシアナート）、XDI（キシリレンジイソシアナート）、PPDI（パラフェニレンジイソシアナート）、TMXDI（テトラメチルキシリレンジイソシアナート）、HDI（ヘキサメチレンジイソシアナート）、H<sub>12</sub>MDI（ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート）、IPDI（イソホロンジイソシアナート）、H<sub>6</sub>XDI（1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン）、ポリメリックMDIが例示できる。ジオールとしては、両末端にヒドロキシ基を有するポリエーテルやポリエステルが例示でき、好ましい例としてエーテルポリオール〔ポリアルキレングリコール（ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等）〕、ポリエステルポリオール（ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオール）、その他グリコール（アクリルポリオール、ポリブタジエン系グリコール、含ハロゲンポリオール）が例示できる。ポリアルキレングリコールを用いた場合には500～3000程度の分子量とすることが好ましい。

【0018】プレポリマーの分子量は最終的に製造されるPUEに求められる性状から適正に選択できる。プレポリマーの分子量はジイソシアナートとジオールとの混合比（モル比）によって調製できる。モル比を1：1に近づけるほど形成されるプレポリマーの分子量は上昇する。プレポリマーの分子量を大きくすると最終的なPUEは鎖延長剤あるいは架橋剤の使用量が少なくなるため、柔軟性をもつエラストマーとなり、プレポリマーの分子量を小さくすると剛性が高くなる。又、鎖延長剤を多量に導入できるために、ミクロ相分離をうまく形成し、優れた力学物性が得られる。プレポリマーはNC O：OH＝2：1となるようにして合成することが好ましい。

【0019】硬化架橋工程は合成されたプレポリマーに、硬化剤と架橋剤とを混合してPUEを形成する工程である。硬化剤はイソシアナート基と反応性をもつ官能基を2つもつ化合物であれば特に限定しない。前述のジオールが例示できる。特に硬化剤としては直鎖状アルキレンの両端にヒドロキシ基を有する直鎖状ジオールであることが後述する環状エーテル化合物を18-クラウン-6とした場合に形状一致性が高いので好ましい。

【0020】架橋剤はイソシアナート基と反応性をもつ官能基を3つ以上もつ化合物であれば特に限定されず、

トリメチロールプロパンが例示できる。硬化剤及び架橋剤を添加する量としてはヒドロキシ基のようなイソシアナート基と反応できる官能基が前述したプレポリマー調製工程で残存しているイソシアナート基と概ね当量になるように調整される。

【0021】そして、本実施形態のロタキサン構造をもつPUEの製造方法では、更に環状エーテル化合物添加工程を有する。環状エーテル化合物添加工程は硬化架橋工程が終了するまでに環状エーテル化合物を加える工程である。本工程により、合成されたPUE構造中に環状エーテル化合物を導入したロタキサン構造を付与することができる。製造されたPUE中でロタキサン構造をもつ部分は環状エーテル化合物を添加する時点进行调整することで制御可能である。

【0022】つまり、プレポリマー調製工程において環状エーテル化合物を添加すると、プレポリマー中にも環状エーテル化合物が導入されるのに対して、硬化架橋工程以後に環状エーテル化合物を添加すると、プレポリマー中には環状エーテル化合物は導入されず、プレポリマー間を結合する硬化剤及び架橋剤の部分に環状エーテル化合物が導入されることとなる。

【0023】また、プレポリマー調製工程の途中で環状エーテル化合物を添加すると、プレポリマー中の一部にも環状エーテル化合物が導入でき、硬化架橋工程の途中で環状エーテル化合物を添加すると、硬化剤及び架橋剤の部分の一部に環状エーテル化合物を導入できる。

【0024】環状エーテル化合物を添加する量としては特に限定しない。また、環状エーテル化合物としても特に限定せず、18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジベンゾ18-クラウン-6、大環状ポリエーテル等が例示できる。環状エーテル化合物はロタキサン構造を付与したい部位の分子構造に応じて環の大きさや親和性を判断して選択することが好ましい。具体的には環のひずみが少なく、且つ内径が大きいものが好ましい。特にジオールのヒドロキシ基が環内でクラウンのエーテルと作用できる内径をもつ環状エーテルが好ましい。環状エーテルの環の内径は小さすぎると環内への分子の導入が困難となり、大きすぎると環内への導入確率は増加するものの相互作用が低下すると考えられる。

【0025】ここで、特にジオールにポリエーテルやポリエステルを用いてPUEのソフトセグメントを構成し、硬化剤に直鎖状ジオールを用いて硬化剤の部分でハードセグメントを構成することで、ハードセグメントに環状エーテル化合物を特異的に導入できる。反対にプレポリマーとしてハードセグメント部分を先に合成し、硬化架橋工程でソフトセグメント部分を合成することでソフトセグメント部分に特異的に環状エーテル化合物を導入することも可能である。

【0026】更に本製造方法は、PUE中に取り込まれなかった環状エーテル化合物を取り除く工程を有するこ

とができる。例えば、環状エーテル化合物を適正な溶媒で抽出・除去することができる。

【0027】(ロタキサン構造をもつPUE)本実施形態のロタキサン構造をもつPUEは前述のロタキサン構造をもつPUEの製造方法において、環状エーテル化合物添加工程をプレポリマー調製工程と硬化架橋工程との間、すなわち、硬化架橋工程において環状エーテル化合物を同時に添加することで製造された化合物である。

【0028】つまり、プレポリマー間を結合する部分(硬化剤及び架橋剤からなる部分)に特異的に環状エーテル化合物を導入した化合物である。特にジオールにポリエーテルやポリエステルを用いてPUEのソフトセグメントを構成し、硬化剤に直鎖状ジオールを用いて硬化剤の部分でハードセグメントを構成することで、ハードセグメントに環状エーテル化合物が特異的に導入されたPUEとなる。

【0029】なお、ジオール、ジイソシアナート、硬化剤及び架橋剤については前述のロタキサン構造をもつPUEの製造方法において説明したものと同様であるので更なる説明は省略する。

【0030】

【実施例】〔試験試料の製造〕

(実施例1、2)ジイソシアナートとしての4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(以下「MDI」と称する)と、ジオールとしてのポリテトラメチレングリコール2000(以下「PTMG2000」と称する)と、硬化剤としての1, 4-ブタンジオール(以下「BD」と称する)と、架橋剤としてのトリメチロールプロパン(以下「TMP」と称する)と環状エーテル化合物としての18-クラウン-6(以下「18C6」と称する)とを用いてPUEを製造した。

【0031】予めデシケータ中80℃で、一晚真空脱水したPTMG2000を15molと、MDIを45molとを混合し(NCO/OH=3/1)、アルゴン雰囲気下80℃で2時間反応させプレポリマーを調製した(プレポリマー調製工程)。

【0032】BDを24molとTMPを4molとを混合し、プレポリマーに攪拌しながら加えた。攪拌は90℃に加熱しながら行った。同時に18C6を22.5mol(実施例1)及び45mol(実施例2)添加した(環状エーテル化合物添加工程)。直ちに予熱したドラム型成型器中に混合物を流し込み、90℃で80分間加熱成型を行った後に、更に100℃で24時間加熱した。その後、1週間21±2℃で保持し熟成を行った(硬化架橋工程)。PUE中に取り込まれなかった18C6は21±2℃のテトラヒドロフラン(以下「THF」と称する)に24時間浸漬することで抽出・除去した。

【0033】(比較例1)18C6を添加しない以外は実施例1及び2と同様の操作でPUEを製造した。

【0034】（比較例2）従来技術であるワンショット法にてロタキサン構造をもつPUEを製造した。予めデシケータ中80℃で、一晚真空脱水したPTMG2000を10molとTMPを6molと18C6を19molとを攪拌混合し、その後、MDIを20mol加えた（NCO/OH=1.05/1）。直ちに予熱したドラム型成型器中に混合物を流し込み、90℃で2時間加熱成型を行った後に、更に100℃で24時間加熱した。その後、1週間21±2℃で保持し熟成を行った。PUE中に取り込まれなかった18C6は21±2℃のTHFに24時間浸漬することで抽出・除去した。なお、本比較例の製造方法では実施例2と同割合の18C6を添加している。

【0035】（比較例3）18C6を添加しない以外は比較例2と同様の操作でPUEを製造した。

【0036】（試験）

	18C6				全体に対する含有率(%)
	添加量(g)	抽出量(g)	含有量(g)	導入率(%)	
実施例1	0.40	0.05	0.35	87.03	11.74
実施例2	0.76	0.20	0.56	73.95	18.42
比較例1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
比較例2	0.56	0.35	0.21	37.19	6.93
比較例3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【0039】表1より明らかなように、実施例1及び2共に高い導入率でPUE中にロタキサン構造を導入できた。また、実施例1及び2の比較から18C6の添加量の増加に伴い18C6のPUE全体に対する導入率も増加できることが明らかとなった。また、比較例2のようなワンショット法と比較して、実施例1及び2の方法で得られた試験試料は高い18C6の導入率とすることができた。

【0040】（応力-ひずみ曲線の測定）実施例2及び比較例1～3の試験試料をJIS 3号ダンベル（形状）〔幅5mm、初期試料長20mm、厚さ1mm〕に加工し測定試料とした。

【0041】各測定試料についてオリエンテック社製（RTC1225A）テンシロンを用いて応力-ひずみ曲線を測定した。引っ張り速度は100mm/分に測定を行った。結果を図1及び表2に示す。

【0042】

【表2】

	M <sub>50</sub>	M <sub>100</sub>	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
実施例2	1.46	2.03	25.4	570
比較例1	1.89	2.59	18.9	380
比較例2	1.38	1.86	10.29	370
比較例3	1.81	2.57	4.85	210

【0043】図1及び表2より明らかなように、18C6をPUE中に有することにより生成したロタキサン構造が可塑剤的な作用を発揮し低伸長モジュラスが低くなり、且つ応力の立ち上がりが高伸長側にシフトすることが明らかとなった。更には最大破断応力が高くなった。

（外観）比較例1の試験試料と比べて、実施例1、2と18C6の含有量が増加するにつれて透明度が上昇した。ハードセグメントに導入した18C6によって、ハードセグメント間の凝集力が低下し、微結晶部分が減少したためと考えられる。

【0037】（18C6導入量の測定）THFに浸漬する前後の質量変化からPUE中への18C6の導入量を測定した。測定は3回目のTHFによる抽出工程まで行った。1、2回の抽出によりほぼ前後の質量変化は認められなかった。18C6の添加量、抽出工程前後の質量変化、PUEの18C6の含有量、18C6の導入率（18C6添加量に対する含有量の割合）及び18C6のPUEへの導入率（全体の質量を基準とする）を表1に示す。

【0038】

【表1】

	18C6				全体に対する含有率(%)
	添加量(g)	抽出量(g)	含有量(g)	導入率(%)	
実施例1	0.40	0.05	0.35	87.03	11.74
実施例2	0.76	0.20	0.56	73.95	18.42
比較例1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
比較例2	0.56	0.35	0.21	37.19	6.93
比較例3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

これはPUE中で伸長結晶化を促進できたためと考えられる。

【0044】また、本発明のロタキサン構造をもつPUEである実施例2と同程度の18C6をPUEの製造時に添加した比較例2のPUEと、実施例2のPUEとを比較すると、実施例2のPUEの方がより低伸長モジュラスが低くなり、且つ応力の立ち上がりもより高伸長側にシフトしていることから、本発明方法でロタキサン構造をもつPUEを製造すると、18C6による効果がより発揮できることが明らかとなった。これは本発明方法によると18C6によるロタキサン構造がハードセグメントに選択的に導入できる結果、よりPUEのハードセグメントの可塑性を向上できたものと考えられる。

【0045】（その他の物性の測定）また、実施例1、2及び比較例1についていくつかの物性を比較する。THFによる膨潤度は、比較例1が361.6%であるのに対して実施例1が376.9%、実施例2が796.7%となった。そして、比重は実施例1が1.078、実施例2が1.079、比較例1が1.078と差のない値であった。また、TMP1g当たりのウレタン量（TMPの架橋密度）は実施例1が11.330、実施例2が12.102、比較例1が10.084であった。以上のことから、実施例1、2と18C6の含有量が増加して、PUE中のロタキサン構造の導入量（率）が増加すると、比重、架橋密度は大きく変わらないものの、膨潤度が大きくなることが判った。これもロタキサン構造がPUE分子間で可塑剤的に作用した結果であると考えられる。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のロタキサン構造をもつPUEは、ハードセグメントに選択的にロタキサン構造を導入していることから、高い機械的強度を有する材料となる。

【0047】そして本発明のロタキサン構造をもつPUEの製造方法は、ジイソシアナートとジオールとを反応させてプレポリマーを調製するプレポリマー調製工程を、その他の硬化剤や架橋剤によりPUEを製造する硬化架橋工程と分離して有し、環状エーテル化合物を添加する環状エーテル化合物添加工程を適正に行うことで、環状エーテル化合物をPUEの構造中の目的とする部位

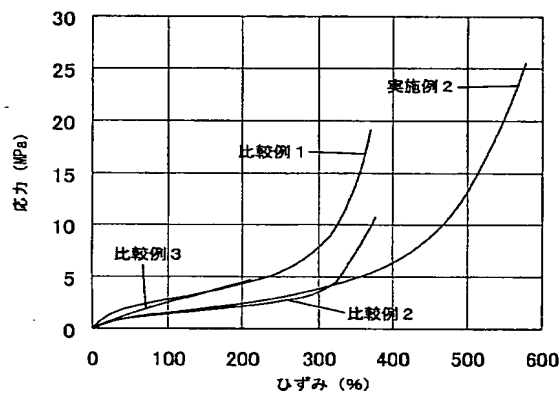
に選択的に導入することが可能となる。

【0048】例えば、プレポリマー調製工程でPUEのソフトセグメントの部分を形成し、硬化架橋工程でソフトセグメント間を結合するハードセグメントを形成し、プレポリマー調製工程後に環状エーテル化合物添加工程を有することで、ハードセグメントに環状エーテル化合物を選択的に導入できる。これは前述したような優れたロタキサン構造をもつPUEである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で測定した応力-ひずみ曲線を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 徳田 隆  
神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号  
北辰工業株式会社内

(72)発明者 塩沢 隆  
神奈川県横浜市鶴見区尻手2丁目3番6号  
北辰工業株式会社内

Fターム(参考) 4J034 BA06 BA08 CA01 CA04 CA05  
CB03 CB04 CB07 CC03 DA01  
DB04 DB07 DF01 DF02 DF11  
DG02 DG03 DG06 DP18 DP19  
HA01 HA02 HA07 HC03 HC12  
HC17 HC22 HC46 HC52 HC61  
HC64 HC67 HC71 HC73 JA02  
JA14 JA24 JA42 LB06 MA12  
QA07 QB11 QB14 QB15

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-261637

(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl. C08G 18/10

C08G 18/32

(21)Application number : 2002-067396

(71)Applicant : HOKUSHIN IND INC

(22)Date of filing : 12.03.2002

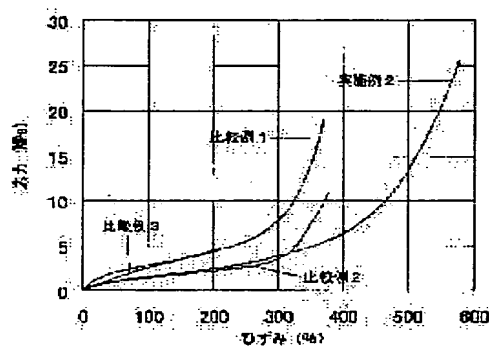
(72)Inventor : OKAMOTO HIROSHI  
INOUE SHINICHI  
NAKAKITA SATOSHI  
TOKUDA TAKASHI  
SHIOZAWA TAKASHI

## (54) POLYURETHANE ELASTOMER HAVING ROTAXANE STRUCTURE AND ITS PREPARATION PROCESS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyurethane elastomer having a rotaxane structure within its molecule and its preparation process.

SOLUTION: The preparation process of the polyurethane elastomer comprises a prepolymer-preparing step wherein a prepolymer is formed by allowing a diol to react with an excessive amount of diisocyanate based on the equivalent weight of the diol, and a curing and crosslinking step wherein the polyurethane elastomer is formed by mixing the prepolymer with a cyclic ether compound, a hardener and a crosslinking agent. By introducing a rotaxane structure to a hard segment, flexibility is ensured, even upon increasing the degree of crosslinking in the polyurethane elastomer to realize a high strength.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3700970

[Date of registration]

22.07.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A polyurethane elastomer with the rotaxane structure acquired by the manufacture approach of a polyurethane elastomer of having the prepolymer preparation process which diol and diisocyanate more superfluous than the equivalent to this diol are made reacting, and forms a prepolymer, and the hardening bridge formation process which mixes a cyclic ether compound, a curing agent, and a cross linking agent to this prepolymer, and forms a polyurethane elastomer in it.

[Claim 2] It is the polyurethane elastomer in which said curing agent is straight chain-like diol which has a hydroxy group to the both ends of straight chain-like alkylene, and said cyclic ether compound has the rotaxane structure according to claim 1 which is 18-crown -6.

[Claim 3] The manufacture approach of a polyurethane elastomer with the rotaxane structure characterized by to have the prepolymer preparation process which diol and diisocyanate more superfluous than the equivalent to this diol are made to react, and forms a prepolymer, and the hardening bridge-formation process which mixes a curing agent and a cross linking agent to this prepolymer, and forms a polyurethane elastomer in it, and to have the cyclic-ether compound addition process of adding a cyclic-ether compound by the time said hardening bridge-formation process is completed.

[Claim 4] Said cyclic ether compound addition process is the manufacture approach of the polyurethane elastomer which has the rotaxane structure according to claim 3 which is the process which adds said cyclic ether compound after said prepolymer preparation process.

[Claim 5] It is the manufacture approach of a polyurethane elastomer that said curing agent is straight chain-like diol which has a hydroxy group to the both ends of straight chain-like alkylene, and said cyclic ether compound has the rotaxane structure according to claim 3 or 4 which is 18-crown -6.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the polyurethane elastomer which has rotaxane structure in a hard segment in detail, and its manufacture approach about the polyurethane elastomer which has rotaxane structure in intramolecular, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyurethane elastomer ("PUE" is called hereafter) is used for industrial components, autoparts, OA equipment, sport leisure goods, etc., and the high mechanical strength is demanded.

[0003] The orientation of a chain and crystallizing according to stress giving a high mechanical strength to PUE are known. The thing which check crystallization in the time of PUE un-deforming for that purpose and for which reversible crystallization in the time of deformation is both promoted is desirable.

[0004] As an approach of controlling crystallization of PUE at the time of un-deforming, this invention persons examined introducing rotaxane structure into a PUE molecule. The work as a plasticizer was expected by introducing rotaxane structure into a molecule. PUE which has the rotaxane structure where the PUE chain was incorporated, in the ring of a cyclic ether compound was able to be obtained by mixing and making diisocyanate (4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate), diol (polytetramethylene glycol 2000), a cross linking agent (trimethylol propane), and a cyclic ether compound (18-crown -6) react as an approach of introducing rotaxane structure into PUE (an "one-shot process" is called below).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, the molecule which constitutes PUE can be divided roughly into the soft segment which gives flexibility, and the hard segment related to the stiffness of molecules, such as a point constructing a bridge. If the rate in the inside of the molecule of a hard segment generally increases, although the reinforcement of PUE will increase, it becomes lacking in flexibility. It was considered that the flexibility of PUE could improve, holding fixed reinforcement by introducing rotaxane structure into the hard segment of PUE specifically. It is difficult to control into which part in PUE a cyclic ether compound can be introduced by the one-shot process which adds a cyclic ether compound to the conventional monomer etc.

[0006] So, let it to offer the polyurethane elastomer which has rotaxane structure in intramolecular, and its manufacture approach be the technical problem which should be solved in this invention. If specified more, this invention will make it the technical problem which should be solved to offer the polyurethane elastomer which has in intramolecular the rotaxane structure which introduced rotaxane structure into the hard segment of PUE specifically, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The polyurethane elastomer with the rotaxane structure of this invention which solves the above-mentioned technical problem is obtained by the manufacture approach of a polyurethane elastomer of having the prepolymer preparation process which diol and diisocyanate more superfluous than the equivalent to this diol are made reacting, and forms a prepolymer, and the hardening bridge formation process which mixes a cyclic ether compound, a curing agent, and a cross linking agent to this prepolymer, and forms a polyurethane elastomer in it (claim 1).

[0008] Even if it makes the degree of cross linking of PUE high and realizes high reinforcement, flexibility is securable by introducing rotaxane structure into a hard segment.

[0009] Said especially curing agent is straight chain-like diol which has a hydroxy group to the both ends

of straight chain-like alkylene, and said cyclic ether compound has the high compatibility of the ring of 18-crown -6, and the alkylene part of straight chain-like diol in it being 18-crown -6, and can introduce rotaxane structure into a hard segment more certainly (claim 2).

[0010] Furthermore, the manufacture approach of a polyurethane elastomer with the rotaxane structure of this invention which solves the above-mentioned technical problem The prepolymer preparation process which diol and diisocyanate more superfluous than the equivalent to this diol are made to react, and forms a prepolymer, It is characterized by having the hardening bridge formation process which mixes a curing agent and a cross linking agent to this prepolymer, and forms a polyurethane elastomer in it, and having the cyclic ether compound addition process of adding a cyclic ether compound by the time said hardening bridge formation process is completed (claim 3).

[0011] That is, after carrying out the polymerization of the soft segment part beforehand and preparing a prepolymer, the introductory location of the rotaxane structure to the inside of PUE is [ in / composition of PUE ] controllable by adjusting the addition stage of the cyclic ether compound in a cyclic ether compound addition process -- the polymerization of the hard segment can be carried out under cyclic ether compound existence, a cyclic ether compound can mainly be introduced into a hard segment part, and rotaxane structure can be formed.

[0012] since it is alike at the time of the hard segment composition after compounding (claim 4) and a soft segment by considering as the process which adds said cyclic ether compound after said prepolymer preparation process and a cyclic ether compound is incorporated in a PUE molecule, a cyclic ether compound can introduce alternatively said especially cyclic ether compound addition process into a hard segment.

[0013] Moreover, said especially curing agent is straight chain-like diol which has a hydroxy group to the both ends of straight chain-like alkylene, and since the compatibility of the ring of 18-crown -6 and the alkylene part of straight chain-like diol is high when said cyclic ether compound is used as 18-crown -6 (claim 5), rotaxane structure can be more certainly introduced into a hard segment.

[0014]

[Embodiment of the Invention] (The manufacture approach with rotaxane structure of PUE) In addition to this, the manufacture approach with the rotaxane structure of this operation gestalt of PUE has a prepolymer preparation process, a hardening bridge formation process, a cyclic ether compound addition process, and a process as occasion demands. After forming the rough structure of PUE at a prepolymer preparation process, it compounds, where a cyclic ether compound is incorporated at a hardening bridge formation process.

[0015] It is desirable to compound preferentially a part not to introduce a cyclic ether compound at a prepolymer preparation process especially. At a prepolymer preparation process, the part which does not desire installation of rotaxane structure is formed and the part which wishes to introduce rotaxane structure at a hardening bridge formation process is formed. Furthermore, by having a cyclic ether compound addition process after a prepolymer preparation process, rotaxane structure can be directly introduced into the part formed at a hardening bridge formation process.

[0016] A prepolymer preparation process is a process which diol and diisocyanate more superfluous than the equivalent to the diol are made to react, and forms a prepolymer. By adding diisocyanate more superfluously than the equivalent to diol, it has an isocyanate radical in the both ends of the addition polymerization object of diol and diisocyanate, and the prepolymer of low molecular weight can be prepared comparatively.

[0017] The class of diisocyanate is not limited especially other than having two isocyanate radicals. Moreover, the class of diol is not limited especially other than having two hydroxy groups. As diisocyanate, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, TDI (tolylene diisocyanate) and XDI (xylylene diisocyanate), PPDI (PARAFENI range isocyanate), TMXDI (tetramethyl xylylene diisocyanate), HDI (hexamethylene diisocyanate), H12MDI (it is KISHIRU methane diisocyanate to JISHIKURO), IPDI (isophorone diisocyanate), H6XDI (1, 3-bis(isocyanato methyl) cyclohexane), and a polymeric MDI can be illustrated. As diol, the polyether and polyester which have a hydroxy group in both ends can be illustrated, and ether polyol [polyalkylene glycols (a polytetramethylene glycol, polyethylene glycol, etc.)], polyester polyol (lactone system polyester polyol, polycarbonate diol), and other glycols (acrylic polyol, a polybutadiene system glycol, halogen-containing polyol) can be illustrated as a desirable example. When a polyalkylene glycol is used, it is desirable to consider as about 500 to 3000 molecular weight.

[0018] The molecular weight of a prepolymer can be chosen from the description for which PUE finally manufactured is asked proper. The molecular weight of a prepolymer can be prepared with the mixing ratio

(mole ratio) of diisocyanate and diol. The molecular weight of the prepolymer formed, so that a mole ratio is brought close to 1:1 rises. Since the amount of final PUE which a chain elongation agent or a cross linking agent uses will decrease if molecular weight of a prepolymer is enlarged, it becomes an elastomer with flexibility, and rigidity will become high if molecular weight of a prepolymer is made small. Moreover, since a chain elongation agent can be introduced so much, microfacies separation is formed well and the outstanding dynamics physical properties are acquired. As for a prepolymer, compounding, as it is set to NCO:OH=2:1 is desirable.

[0019] A hardening bridge formation process is a process which mixes a curing agent and a cross linking agent to the compounded prepolymer, and forms PUE in it. Especially if a curing agent is a compound with an isocyanate radical and two functional groups with reactivity, it will not be limited. The above-mentioned diol can be illustrated. Since configuration consistency is high when the cyclic ether compound which it mentions later that it is the straight chain-like diol which has a hydroxy group to the both ends of straight chain-like alkylene especially as a curing agent is used as 18-crown -6, it is desirable.

[0020] Especially if a cross linking agent is a compound with an isocyanate radical and three functional groups or more with reactivity, it will not be limited, but it can illustrate trimethylol propane. It is adjusted so that it may become the equivalent on an isocyanate radical like a hydroxy group as an amount which adds a curing agent and a cross linking agent, and the isocyanate radical which remains at the prepolymer preparation process which the functional group which can react mentioned above in general.

[0021] And by the manufacture approach with the rotaxane structure of this operation gestalt of PUE, it has a cyclic ether compound addition process further. A cyclic ether compound addition process is a process which will add a cyclic ether compound by the time a hardening bridge formation process is completed. The rotaxane structure which introduced the cyclic ether compound into the compounded PUE structure according to this process can be given. The part which has rotaxane structure in manufactured PUE is controllable by adjusting the time of adding a cyclic ether compound.

[0022] That is, when a cyclic ether compound is added to a cyclic ether compound being introduced also into a prepolymer if a cyclic ether compound is added in a prepolymer preparation process after a hardening bridge formation process, a cyclic ether compound will not be introduced into a prepolymer, but a cyclic ether compound will be introduced into the parts of the curing agent which combines between prepolymers, and a cross linking agent.

[0023] Moreover, if a cyclic ether compound is added in the middle of a prepolymer preparation process, a cyclic ether compound can be introduced also into the part in a prepolymer, and if a cyclic ether compound is added while being a hardening bridge formation process, a cyclic ether compound can be introduced into a part of parts of a curing agent and a cross linking agent.

[0024] It does not limit especially as an amount which adds a cyclic ether compound. Moreover, it does not limit especially as a cyclic ether compound, but 18-crown -6, 24-crown -8, dibenzo 18-crown -6, a large annular polyether, etc. can be illustrated. As for a cyclic ether compound, it is desirable to judge and choose the magnitude and compatibility of a ring according to the molecular structure of a part to give rotaxane structure. Specifically, the thing with few [ and ] strains of a ring which has a large bore is desirable. The cyclic ether in which especially the hydroxy group of diol has the ether of crown and the bore on which it can act by endocyclic is desirable. If the bore of the ring of cyclic ether is too small, installation of an endocyclic molecule will become difficult, and it is thought that an interaction falls although an endocyclic introductory probability will increase, if too large.

[0025] Here, a cyclic ether compound can be specifically introduced into a hard segment with using a polyether and polyester especially for diol, constituting the soft segment of PUE, using straight chain-like diol for a curing agent, and constituting a hard segment from a part of a curing agent. It is also possible to introduce a cyclic ether compound into a soft segment part specifically by compounding a hard segment part previously as a prepolymer on the contrary, and compounding a soft segment part at a hardening bridge formation process.

[0026] Furthermore, this manufacture approach can have the process which removes the cyclic ether compound which was not incorporated in PUE. For example, a proper solvent can extract and remove a cyclic ether compound.

[0027] (PUE with rotaxane structure) PUE with the rotaxane structure of this operation gestalt is the compound manufactured [ compound / cyclic ether ] by adding to coincidence in between a prepolymer preparation process and hardening bridge formation processes (i.e., a hardening bridge formation process) in the cyclic ether compound addition process in the manufacture approach with the above-mentioned rotaxane structure of PUE.

[0028] That is, it is the compound which introduced the cyclic ether compound into the part (part which consists of a curing agent and a cross linking agent) which combines between prepolymers specifically. A cyclic ether compound becomes a hard segment with PUE introduced specifically with using a polyether and polyester especially for diol, constituting the soft segment of PUE, using straight chain-like diol for a curing agent, and constituting a hard segment from a part of a curing agent.

[0029] In addition, since it is the same as that of what was explained in the manufacture approach with the above-mentioned rotaxane structure of PUE about diol, diisocyanate, the curing agent, and the cross linking agent, the further explanation is omitted.

[0030]

[Example] [Manufacture of a test sample]

4 as diisocyanate, and 4'-diphenylmethane diisocyanate ("MDI" is called below), (Examples 1 and 2) The polytetramethylene glycol 2000 ("PTMG2000" is called below) as diol, PUE was manufactured using the 1,4-butanediol ("BD" is called below) as a curing agent, and the trimethylol propane ("TMP" is called below) as a cross linking agent and the 18-crown-6 ("18C6" is called below) as a cyclic ether compound.

[0031] Beforehand, among the desiccator, at 80 degrees C, mixed 45moL(s) for MDI as 15moL(s) (NCO/OH=3/1), PTMG2000 which carried out vacuum dehydration overnight was made to react at 80 degrees C under argon atmosphere for 2 hours, and the prepolymer was prepared (prepolymer preparation process).

[0032] It added having mixed 4moL(s) for TMP as 24moL(s), and agitating BD to a prepolymer. Churning was performed heating at 90 degrees C. coincidence -- 18C6 -- 22.5 -- moL(ing) (example 1) and 45moL(s) (example 2) addition were carried out (cyclic ether compound addition process). After slushing mixture into the drum-type molding machine which carried out the preheating immediately and performing heating molding for 80 minutes at 90 degrees C, it heated at 100 more degrees C for 24 hours. Then, it riped by holding at 21\*\*2 degrees C per week (hardening bridge formation process). 18C6 which was not incorporated in PUE was extracted and removed by being immersed in a 21\*\*2-degree C tetrahydrofuran ("THF" being called below) for 24 hours.

[0033] (Example 1 of a comparison) PUE was manufactured by the same actuation as examples 1 and 2 except not adding 18C6.

[0034] (Example 2 of a comparison) PUE which has rotaxane structure with the one-shot process which is the conventional technique was manufactured. Beforehand, among the desiccator, at 80 degrees C, TMP was set to 10moL(s) for PTMG2000 which carried out vacuum dehydration overnight, churning mixing of the 19moL(s) was set for 6moL(s) and 18C6, and MDI was added 20 moLs after that (NCO/OH=1.05/1). After slushing mixture into the drum-type molding machine which carried out the preheating immediately and performing heating molding at 90 degrees C for 2 hours, it heated at 100 more degrees C for 24 hours. Then, it riped by holding at 21\*\*2 degrees C per week. 18C6 which was not incorporated in PUE was extracted and removed by being immersed in 21\*\*2-degree C THF for 24 hours. In addition, by the manufacture approach of this example of a comparison, 18C6 of an example 2 and this rate is added.

[0035] (Example 3 of a comparison) PUE was manufactured by the same actuation as the example 2 of a comparison except not adding 18C6.

[0036] [Trial]

(Appearance) Compared with the test sample of the example 1 of a comparison, transparency went up as the content of examples 18C [ 1, 2, and ] 6 increased. Since the cohesive force between hard segments declined and the microcrystal part decreased by 18C6 introduced into the hard segment, it thinks.

[0037] (Measurement of the amount of 18C6 installation) The amount of installation of 18C6 from mass change before and after immersing in THF to the inside of PUE was measured. Measurement was performed to the extract process by 3rd THF. A mass change [ before and after ] was not mostly accepted by 1 or 2 extracts. The content of the addition of 18C6, the mass change before and behind an extract process, and 18C6 of PUE, the rate of installation of 18C6 (the content to 18C6 addition comparatively), and the rate of installation to PUE of 18C6 (based on the whole mass) are shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

	18C6				全体に対する含有率(%)
	添加量(g)	抽出量(g)	含有量(g)	導入率(%)	
実施例1	0.40	0.05	0.35	87.03	11.74
実施例2	0.76	0.20	0.56	73.95	18.42
比較例1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
比較例2	0.56	0.35	0.21	37.19	6.93
比較例3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0039] Rotaxane structure has been introduced into PUE at the rate of installation with high examples 1 and 2 so that more clearly than Table 1. Moreover, it became clear that the rate of installation to the whole PUE of 18C6 can also be increased from the comparison of examples 1 and 2 with the increment in the addition of 18C6. Moreover, as compared with an one-shot process like the example 2 of a comparison, the test sample obtained by the approach of examples 1 and 2 was able to be made into the rate of installation of high 18C6.

[0040] (Measurement of a stress-strain curve) It is JIS about the test sample of an example 2 and the examples 1-3 of a comparison. It was processed into the No. 3 dumbbell (configuration) [1mm in width of face of 5mm, 20mm of initial sample length, and thickness], and considered as the test portion.

[0041] The stress-strain curve was measured using the tensilon (RTC1225A) by the cage en tech company about each test portion. The hauling rate measured in a part for 100mm/. A result is shown in drawing 1 and Table 2.

[0042]

[Table 2]

	M <sub>50</sub>	M <sub>100</sub>	T <sub>B</sub>	E <sub>B</sub>
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
実施例2	1.46	2.03	25.4	570
比較例1	1.89	2.59	18.9	380
比較例2	1.38	1.86	10.29	370
比較例3	1.81	2.57	4.85	210

[0043] It became clear that demonstrate the operation with the rotaxane structure like a plasticizer generated by having 18C6 in PUE, and a low expanding modulus becomes low, and the standup of stress shifts to a high expanding side so that more clearly than drawing 1 and Table 2. Furthermore, the maximum rupture stress became high. Since this promoted expanding crystallization in PUE, it is considered.

[0044] Moreover, PUE of the example 2 of a comparison which added 18C6 comparable as the example 2 which is PUE with the rotaxane structure of this invention at the time of manufacture of PUE, If PUE of an example 2 is compared, since the PUE of an example 2 would become low more and the low expanding modulus will have shifted to the standup nearby quantity expanding side of stress, if PUE which has rotaxane structure by this invention approach is manufactured The effectiveness by 18C6 became clear [ that it can demonstrate more ]. This is considered that it has improved the plasticity of the hard segment of PUE more as a result of the rotaxane structure by 18C6 being able to introduce into a hard segment alternatively according to this invention approach.

[0045] (Measurement of other physical properties) Some physical properties are compared about examples 1 and 2 and the example 1 of a comparison again. The example 1 became and, as for the degree of swelling by THF, the example 2 became 796.7% 376.9% to the example 1 of a comparison being 361.6%. And the example 1 of specific gravity was the value which is [ 1.078 and an example 2 ] as practically equal as 1.078. Moreover, for the example 1, 11.330 and an example 2 were [ 12.102 and the example 1 of a comparison of the amount of urethane per TMP1g (crosslinking density of TMP) ] 10.084. Although specific gravity and crosslinking density did not change a lot when the content of examples 18C [ 1, 2, and ] 6 increased and the amount of installation of the rotaxane structure in PUE (rate) increased from the above thing, it turned out that a degree of swelling becomes large. This is also considered to be the result of rotaxane structure acting in plasticizer between PUE molecules.

[0046]

[Effect of the Invention] As explained above, PUE with the rotaxane structure of this invention serves as an ingredient which has a high mechanical strength from having introduced rotaxane structure into the hard segment alternatively.

[0047] And it dissociates with the hardening bridge-formation process of manufacturing PUE by other curing agents and cross linking agents, and the manufacture approach with the rotaxane structure of this invention of PUE has the prepolymer preparation process of making diisocyanate and diol reacting and preparing a prepolymer, is performing the cyclic-ether compound addition process which adds a cyclic-ether compound proper, and becomes possible [ introducing into the part which sets a cyclic-ether compound as the purpose in the structure of PUE alternatively ].

[0048] For example, the part of the soft segment of PUE is formed at a prepolymer preparation process, the hard segment which combines between soft segments at a hardening bridge formation process is formed, and a cyclic ether compound can be alternatively introduced into a hard segment by having a

cyclic ether compound addition process after a prepolymer preparation process. This is PUE with outstanding rotaxane structure which was mentioned above.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

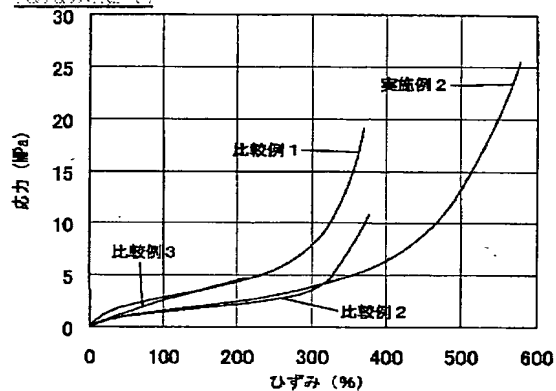
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]